

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228776  
(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C08L 77/06  
C08K 3/00  
C08K 7/02  
C08L 27/18  
C08L 77/10

(21)Application number : 06-020999  
(22)Date of filing : 18.02.1994

(71)Applicant : KURARAY CO LTD  
(72)Inventor : OKA HIDEAKI  
KASHIWAMURA TSUGIFUMI  
YOKOTA SHINICHI  
HAYASHIBARA HIROSHI

(54) POLYAMIDE COMPOSITION FOR MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyamide composition reduced in water absorbency and improved in heat resistance, mechanical strengths, toughness, impact resistance, chemical resistance, hot-water resistance, lightweightness and moldability by mixing a specified polyamide with a powdery or fibrous filler.

CONSTITUTION: This composition comprises 100 pts.wt. polyamide made from a dicarboxylic acid component comprising 60-100mol% terephthalic acid and a diamine component comprising 60-100mol% 1,9-nonanediamine and having an intrinsic viscosity (in concentrated sulfuric acid at 30° C) of 0.4-3.0dl/g and 0.5-200 pts.wt. powdery filler having a mean particle diameter of 1-200µm and selected from silica (alumina), alumina, talc, graphite, TiO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> and polytetrafluoroethylene or a fibrous filler having an average length of 0.1-200mm and selected from polyamide, glass, carbon and boron fibers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] [A] The dicarboxylic acid component whose 60-100-mol% of a dicarboxylic acid component is a terephthalic acid, It consists of a diamine component whose 60-100-mol% of a diamine component is 1 and 9-nonane diamine. It is in the range whose polyamide 100 weight section; and [B] mean particle diameter whose limiting viscosity [eta] measured at 30 degrees C among concentrated sulfuric acid is 0.4 - 3.0 dl/g are 0.1mmicro-200micro. And the polyamide constituent for molding materials which consists of a fibrous bulking agent 0.5 which the powdered bulking agent 0.5 chosen from the following group - the 200 weight sections, or average length is in the range of 0.1-200mm, and is chosen from the following group - the 200 weight sections.

Powdered bulking agent: A silica, a silica alumina, an alumina, talc, graphite, a titanium dioxide, molybdenum disulfide, polytetrafluoroethylene fibrous bulking agent: all aromatic polyamide fiber, a glass fiber, carbon fiber, a boron fiber

[claim 2] The polyamide constituent for molding materials according to claim 1 with which the closure of the 10% or more of the end group of a polyamide is carried out.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new polyamide constituent for molding materials. While having the outstanding thermal resistance in detail, it is related with the polyamide constituent for molding materials which consists of a polyamide which is excellent in any engine performance of dynamics reinforcement, toughness, shock resistance, low absorptivity, chemical resistance, hot water resistance, lightweight nature, and a moldability. The molding material of this invention can be suitably used as molding materials, such as for example, industrial materials, an industrial ingredient, and household articles.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the crystalline polyamide represented by nylon 6, Nylon 66, etc. from the former is widely used from the ease of the outstanding property and melting shaping as the object for garments, the fiber for industrial materials, or general-purpose engineering plastics, on the other hand, the trouble of the poor dimensional stability by heat-resistant lack and water absorption is also pointed out. In the electrical and electric equipment and the electronic field which needs the reflow pewter thermal resistance especially accompanying development of a surface mount technology (SMT) in recent years, or the engine room components of the automobile where the demand to thermal resistance is increasing every year, use by the conventional polyamide has become difficult and the demand to the polyamide which was more excellent in thermal resistance, dimensional stability, the mechanical characteristic, and the physical chemistry property is increasing.

[0003] The half-aromatic polyamide which uses a terephthalic acid and 1 and 6-hexanediamine as a principal component is variously proposed to the demand of such a world, and the part is put in practical use. However, since the polyamide (it is hereafter called PA6-T for short) which consists of a terephthalic acid and a 1 and 6-hexanediamine has the melting point near 370 degree C exceeding the decomposition temperature of a polymer, a melting polymerization and melting shaping are difficult and do not bear practical use. therefore — the actual condition — aliphatic series polyamides, such as dicarboxylic acid components, such as an adipic acid and isophthalic acid, or nylon 6, — 30-40-mol % — the present condition is used for the real usable temperature about field, i.e., 280-320 degrees C, by the presentation formed into the low-melt point point by copolymerizing. Thus, not only many physical properties, such as rigidity under an elevated temperature, chemical resistance, and dimensional stability, fall, but surely copolymerizing a lot of 3rd components (it being the 4th component depending on the case) invites the fall of the productivity accompanying extension of a molding cycle to low-melt point point-ization of a polymer with the fall of a crystallization rate and attainment degree of crystallinity consequently apart from an effective thing. Moreover, if compared with the conventional aliphatic series polyamide by installation of an aromatic series radical, although it will be somewhat improved also about fluctuation of many physical properties, such as dimensional stability by water absorption, it has not reached by the level of a substantial problem solving. It is indicated by JP,64-11073,B, JP,59-155426,A, etc. that such a trouble can improve by blending bulking agents, such as glass powder, graphite powder, a glass fiber, and a carbon fiber, to resin. Although surely the above-mentioned trouble is improved to some extent by such correspondence, it cannot be said that the above-mentioned trouble is all what can still be satisfied based on the essence of resin.

[0004] It is mentioned by JP,64-11073,B, JP,62-36459,A, JP,1-19809,B, and JP,3-281532,A besides 1 and 6-hexanediamine as a diamine component of half-aromatic polyamide that more nearly long-chain straight chain aliphatic series diamine is usable. However, there is also no suggestion that the especially excellent engine performance is discovered as compared with the case where 1 and 6-hexanediamine is used in these precedence reference by using with a carbon numbers of seven or more diamine.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006] The purpose of this invention is to offer the polyamide constituent for molding materials excellent in any engine performance of dynamics reinforcement, toughness, low absorptivity, chemical resistance, hot water resistance, lightweight nature, and a moldability while it is excellent in thermal resistance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As opposed to the polyamide which uses a terephthalic acid and 1 and 9-nonane diamine as a principal component as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem in the constituent which blended the powdered bulking agent of the amount of specification, or the fibrous bulking agent of the amount of specification for the first time It found out

that the resin constituent for molding materials excellent in any engine performance of thermal resistance, dynamics reinforcement, toughness, low absorptivity, chemical resistance, hot water resistance, lightweight nature, and a moldability could be obtained, and this invention was completed.

[0008] The dicarboxylic acid component whose 60 - 100-mol% of [A] dicarboxylic acid component of the above-mentioned purpose is a terephthalic acid according to this invention. It consists of a diamine component whose 60-100-mol% of a diamine component is 1 and 9-nonane diamine. It is in the range whose polyamide 100 weight section; and [B] mean particle diameter whose limiting viscosity [ $\eta$ ] measured at 30 degrees C among concentrated sulfuric acid is 0.4 - 3.0 dl/g are 0.1mmicro-200micro. And it is attained by offering the polyamide constituent for molding materials which consists of a fibrous bulking agent 0.5 which the powdered bulking agent 0.5 chosen from the following group - the 200 weight sections, or average length is in the range of 0.1-200mm, and is chosen from the following group - the 200 weight sections. Powdered bulking agent: A silica, a silica alumina, an alumina, talc, graphite, a titanium dioxide, molybdenum disulfide, polytetrafluoroethylene fibrous bulking agent: all aromatic polyamide fiber, a glass fiber, carbon fiber, a boron fiber [0009] Hereafter, this invention is explained concretely. the terephthalic-acid component among the dicarboxylic acid components of the polyamide [A] used for this invention - more than 60 mol % - it is - desirable - more than 75 mol % - it is more than 90 mol % more preferably. When a terephthalic-acid component is less than [ 60 mol % ], since many physical properties, such as the thermal resistance of the polyamide obtained, chemical resistance, and hot water resistance, fall, it is not desirable.

[0010] As other dicarboxylic acid components other than a terephthalic-acid component A malonic acid, a dimethyl malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, 2-methyl adipic-acid, trimethyl adipic-acid, pimelic-acid, 2, and 2-dimethyl glutaric acid, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as 3 and 3-diethyl succinic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and a suberic acid; 1, 3-cyclopentane dicarboxylic acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as 1 and 4-cyclohexane dicarboxylic acid; Isophthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-phenylene dioxy diacetate, A 1,3-phenylenedioxy diacetate, diphenic acid, JI benzoic-acid, 4, and 4'-OKISHIJI benzoic acid, Aromatic series dicarboxylic acid, such as diphenylmethane -4, 4'-dicarboxylic acid, diphenylsulfone -4, and - dicarboxylic acid, and 4 '4, 4'-biphenyl dicarboxylic acid, or the mixture of such arbitration can be mentioned. Aromatic series dicarboxylic acid is used preferably among these. Furthermore, multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid, trimesic acid, and pyromellitic acid, can also be used within limits with melting shaping possible in which.

[0011] as the diamine component of the polyamide used for this invention - 1 and 9-nonane diamine component - more than 60 mol % - it is - desirable - more than 75 mol % - it is more than 90 mol % more preferably. If the presentation of a diamine component is this range, since it excels in shock-proof each [ the thermal resistance of the polyamide obtained, a moldability, low absorptivity, lightweight nature, and ] engine performance, it is desirable.

[0012] As other diamine components other than 1 and 9-nonane diamine component Ethylenediamine, propylenediamine, 1,4-butanediamine, 1, 6-hexanediamine, 1, 8-octane diamine, 1, 10-Decan diamine, 1, 12-dodecane diamine, the 3-methyl -1, 5-pentane diamine, 2, 2, 4-trimethyl -1, 6-hexanediamine, 2 and 4, 4-trimethyl -1, 6-hexanediamine, Aliphatic series diamines, such as the 2-methyl -1, 8-octane diamine, the 5-methyl -1, and 9-nonane diamine; A cyclohexanediamine, Alicyclic diamines, such as methylcyclohexane diamine and isophorone diamine; P-phenylene diamine, The mixture of aromatic series diamines, such as - diaminodiphenyl sulfone, and m-phenylenediamine, xylene diamine, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, 4, and 4 '4, 4'-diamino diphenyl ether, or such arbitration can be mentioned. The 2-methyl -1 and 8-octane diamine are desirable especially.

[0013] As for the polyamide which is the constituent of the constituent of this invention, it is preferably desirable more preferably to carry out the closure with the end encapsulant which is the compound of monofunctional nature of the end group of the chain with which 70% or more has the amino group of polyamide ends, such as monocarboxylic acid and monoamine, or a carboxyl group, and reactivity still more preferably 40% or more 10% or more. By performing the end closure, engine performance, such as melting stability and hot water resistance, can obtain the further excellent constituent.

[0014] Although the amount of the end encapsulant used which can be used in case the polyamide which is the constituent of the constituent of this invention is manufactured changes with the reactivity of the end encapsulant to be used, the boiling point, a reactor, reaction conditions, etc., it is usually used by 0.1-15-mol% of within the limits to the total number of mols of dicarboxylic acid and diamine.

[0015] The polyamide which is the constituent of the constituent of this invention can be manufactured using the approach of arbitration learned as an approach of manufacturing a crystalline polyamide. For example, a polymerization is possible by approaches, such as a solution polymerization method which uses acid chloride and diamine as a raw material or interfacial polymerization, a melting polymerization method which uses dicarboxylic acid and diamine as a raw material, a solid-state-polymerization method, and a melting extruder polymerization method. Below, an example of the polymerization method of a polyamide is shown.

[0016] According to research of this invention persons, a catalyst and the need are accepted. End encapsulant After adding collectively to diamine and dicarboxylic acid first and manufacturing nylon salt, The polyamide of this invention can be easily obtained by the limiting viscosity [ $\eta$ ] in 30 degrees C once considering as the prepolymer of 0.10 - 0.60 dl/g among concentrated sulfuric acid in the temperature of 200-250 degrees C, and carrying out solid state polymerization further, or performing a polymerization using a melting extruder. In the phase of postpolymerisation, there are few gaps of a carboxyl group and the amino group to mol balance and falls of a rate of polymerization that the limiting viscosity [ $\eta$ ] of a prepolymer is within the limits of 0.10 - 0.60 dl/g, and the polyamide excellent in various engine performance and a moldability with still smaller molecular weight distribution is

obtained. When solid state polymerization performs the culmination of a polymerization, if it is within the limits whose polymerization temperature is 200-280 degrees C, a rate of polymerization is large, and since it excels in productivity and coloring and gelation can be pressed down effectively, it is desirable [ it is desirable to carry out to the bottom of reduced pressure or inert gas circulation, and ]. When a melting extruder performs the culmination of a polymerization, since the polyamide which does not almost have decomposition of a polyamide as polymerization temperature is 370 degrees C or less, and does not have degradation is obtained, it is desirable.

[0017] The limiting viscosity [eta] measured at 30 degrees C among the concentrated sulfuric acid of the polyamide used for this invention is 0.4 - 3.0 dl/g, and is 0.8 - 1.8 dl/g more preferably 0.6 to 2.0 dl/g.

[0018] It faces manufacturing the above-mentioned polyamide. Besides the aforementioned end encapsulant as a catalyst On a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, its salt or its ester, and a concrete target, a potassium, Sodium, magnesium, vanadium, calcium, zinc, cobalt, Metal salts and ammonium salt, such as manganese, tin, a tungsten, germanium, titanium, and antimony, Ethyl ester, isopropyl ester, butyl ester, hexyl ester, isodecyl ester, octadecyl ester, DESHIRU ester, stearyl ester, phenyl ester, etc. can be added.

[0019] The polyamide constituent for molding materials of this invention contains the powdered bulking agent of the 0.5 - 200 weight section, or the fibrous bulking agent of the 0.5 - 200 weight section to the polyamide 100 weight section as a bulking agent [B]. As a powdered bulking agent, a silica, a silica alumina, an alumina, talc, graphite, a titanium dioxide, molybdenum disulfide, and polytetrafluoroethylene are used. Graphite, molybdenum disulfide, and polytetrafluoroethylene are used among these especially preferably. If graphite, molybdenum disulfide, and polytetrafluoroethylene are used, since abrasion resistance, such as a dynamic friction coefficient of the Plastic solid acquired from this constituent, the Taber wear, and a limiting PV value, will improve, it is desirable. Since its above-mentioned abrasion resistance will improve remarkably if the mean particle diameter of this bulking agent is usually in the range of 0.1mmicro-200micro, especially the range of 1mmicro-100micro, it is desirable. The blending ratio of coal of this bulking agent needs to be in the range of the 0.5 - 200 weight section to this polyamide 100 weight section, and is the range of 0.5 - 50 weight section preferably [ it is desirable and ] to the range of the 0.5 - 100 weight section, and profit.

[0020] As a fibrous bulking agent, the fiber of an organic system or the glass fiber of an inorganic system, carbon fiber, or boron fiber is used. As a fibrous bulking agent of an organic system, all aromatic polyamide fiber, such as fiber obtained from the condensate from poly para-phenylene terephthalamide fiber, PORIA meta-phenylene terephthalamide fiber, poly para-phenylene isophthalamide fiber, PORIA meta-phenylene isophthalamide fiber, diamino diphenyl ether, a terephthalic acid, or isophthalic acid, or all aromatic series liquid crystal polyester fiber is used among these fibrous bulking agents. If such organic system fiber is used, since the mechanical characteristic of the Plastic solid acquired from this constituent and a heat-resistant property will come to improve, it is desirable. Moreover, if the above-mentioned fiber of an inorganic system is used, since the mechanical characteristic of the Plastic solid acquired from this constituent, a heat-resistant property, a chemical physical characteristic, etc. will improve, it is desirable. The average length of the fibrous bulking agent of said organic system or an inorganic system can use 5-50mm long fiber or 0.05-5mm short fiber. If the aforementioned average length is in the range of 1-10mm especially, since the thermal resistance of the Plastic solid which can hold the good moldability of this constituent and is acquired from this constituent, and a mechanical property will come to improve, it is desirable. The blending ratio of coal of the fibrous bulking agent of said organic system or an inorganic system needs to be in the range of the 0.5 - 200 weight section to this polyamide 100 weight section, and is the range of the 5 - 150 weight section preferably [ it is desirable and ] to the range of the 1 - 180 weight section, and profit. Fabricating of these fibrous bulking agents may be carried out to the letter of a cross etc.

[0021] If the blending ratio of coal of said powdered or fibrous bulking agent increases more than the 200 weight sections to this polyamide 100 weight section, the flexibility of the Plastic solid acquired from the moldability of this constituent and this constituent will come to fall remarkably.

[0022] The above powdered or fibrous bulking agents are independent, or can be combined and used. These bulking agents may be processed by the silane coupler, the titanium coupler, etc. Moreover, other bulking agents which have various gestalten, such as tabular and a letter of a cross, may be contained in the constituent of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention other than the above-mentioned powdered or fibrous bulking agent.

[0023] The polyamide constituent for molding materials of this invention makes an indispensable constituent said polyamide [A] and said bulking agent [B], may be a constituent which consists only of these both constituents, and may contain other components. As components other than the aforementioned constituent added by the polyamide constituent for molding materials of this invention if needed, a well-known hindered phenolic antioxidant, a hindered amine system anti-oxidant, the Lynn system anti-oxidant, a thio system anti-oxidant, a coloring agent, an ultraviolet ray absorbent, an optical stabilizing agent, an antistatic agent, a plasticizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, a flame retarder, or an other type polymer is mentioned from the former.

[0024] The approach of blending a bulking agent etc. can be illustrated as an approach of preparing the polyamide constituent for molding materials of this invention, maintaining the polyamide of said constituent in the melting condition.

[0025] The polyamide constituent for molding materials of this invention can be fabricated by the usual melting shaping, for example, compression molding, injection molding, or extrusion molding.

[0026] As mentioned above, the polyamide constituent for molding materials of this invention is excellent in any engine performance of dynamics reinforcement, toughness, shock resistance, low absorptivity, chemical resistance,

hot water resistance, lightweight nature, and a moldability, and can be used suitable for industrial materials, an industrial ingredient, household articles, etc. as engineering plastics while having the outstanding thermal resistance. [0027]

[Example] Hereafter, although an example explains concretely the polyamide constituent for molding materials of this invention, this invention is not restricted at all by these. In addition, the rate of the end closure in an example, limiting viscosity, melt viscosity stability, the temperature width of face that can be fabricated, specific gravity, tensile strength, tension elongation, impact strength-proof, an elevated-temperature bending elastic modulus, balanced water absorption, hot water resistance, and alcohol resistance were measured by the following approaches.

[0028] The rate of the end closure: Using  $^1\text{H-NMR}$  (it measures at 50 degrees C among 500MHz and deuteration trifluoroacetic acid), from the integral value of the property signal for every end group, the number of a carboxyl group end, an amino-group end, and closure ends was measured, respectively, and it asked for the rate of the end closure from the following formula (1). The chemical shift value of the typical signal used for measurement is shown below.

Rate (%) of the closure =  $[(A-B) / A] \times 100$  ..... (1)

[A expresses a chain end group total (this is usually equal the twice of the number of polyamide molecules) among a formula, and B expresses the total number of a carboxyl group end and an amino-group end.]

[0029]

[Table 1]

末端基の種類	特性シグナルの化学シフト値
	$\delta 8.3 \text{ ppm}$
	$\delta 8.6 \text{ ppm}$
	$\delta 3.3 \text{ ppm}$
	$\delta 3.1 \text{ ppm}$
	$\delta 7.6 \text{ ppm}$

[0030] Limiting viscosity [ $\eta$ ]: Among concentrated sulfuric acid, the intrinsic viscosity ( $\eta_{inh}$ ) of the sample of the concentration of 0.05, 0.1, 0.2, and 0.4 g/dl was measured at 30 degrees C, and the value which extrapolated this to concentration 0 was made into limiting viscosity [ $\eta$ ].

$\eta_{inh}$  expresses intrinsic viscosity (dl/g) among an  $\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$  [type,  $t_0$  expresses the flowing-down time amount (second) of a solvent,  $t_1$  expresses the flowing-down time amount (second) of the sample solution, and  $c$  expresses the concentration (g/dl) of the sample in a solution.]

[0031] Melt-viscosity stability: The vacuum drying of the constituent of a pellet type was carried out at 120 degrees C under reduced pressure, and the melt viscosity (shear rate  $1000\text{s}^{-1}$ ) of the constituent in 330 degrees C and 350 degrees C was measured using the KYAPI log rough [the product made from Oriental Energy Machine, and ratio-of-length-to-diameter=10]. The value which broke the value of 350-degree C melt viscosity (poise) by the value of 330-degree C melt viscosity (poise) was made into the index of melt viscosity stability.

[0032] Temperature width of face which can be fabricated: The die temperature was made into 150 degrees C by making the melting residence time as for 5 minutes, temperature conditions were changed, injection molding was performed, and the minimum temperature which can be fabricated, and the upper limit temperature which the air bubbles by decomposition begin to generate and which can be fabricated were measured.

[0033] Specific gravity: It measured using density gradient tubing.

[0034] Tensile strength, \*\*\*\* elongation, impact strength-proof: The test piece of the absolute dry condition which carried out injection molding at temperature higher about 20 degrees C than the melting point of a polyamide was measured by the following approaches.

[0035]

[Table 2]

試験項目	試験方法	試験片寸法
引張強度 引張伸び 耐衝撃強度	J I S K - 7 1 1 3 同上 A S T M D 2 5 6	J I S 1号ダンベル型 (3mm厚み) 同上 63.5×13×3mm

[0036] Elevated-temperature elastic modulus: According to ASTM D790, using the 127x14x6.4mm injection-molding test piece, the bending elastic modulus was measured at 200 degrees C, and the value was made into the elevated-temperature bending elastic modulus.

[0037] Balanced water absorption: After drying for five days and carrying out weighing capacity of the film (5cmx5cm) with a thickness of about 200 micrometers which carried out the heat press at temperature higher 20 degrees C than the melting point, and performed cooling for 5 minutes at 150 degrees C at 120 degrees C under reduced pressure, it was immersed in underwater [ 23-degree C ] for ten days, weighing capacity of it was carried out to it, and it asked for it as a rate (%) to the weight before increased immersion.

[0038] Hot water resistance: Steam processing of the piece of JIS No. 1 dumbbell mold injection molding was carried out in the proof-pressure autoclave on 120 degrees C / 2 atmospheric pressure / 120h conditions, and the vacuum drying of the sample was carried out at 120 degrees C for 120 hours. It asked for the retention (%) to the value before processing of the tensile strength of the sample after processing.

[0039] example of reference 1 terephthalic acid — 3239. — the nitrogen purge of 6g (19. five mols), 1, 3165.8 g (20. zero mol) 9-nonane diamine, a 122.1 g (1.0 mols) benzoic acid, 6.5g (it is 0.1 % of the weight to a raw material) of sodium hypophosphite monohydrates, and the 6l. of distilled water was put in and carried out to the autoclave of 20l. of content volume. It agitated for 30 minutes at 100 degrees C, and the temperature up of the internal temperature was carried out to 210 degrees C over 2 hours. At this time, the pressure up of the autoclave was carried out to 22kg/cm<sup>2</sup>. After continuing a reaction then for 1 hour, a temperature up is carried out to 230 degrees C, and it was made to react after that for 2 hours, keeping temperature at 230 degrees C, extracting a steam gradually, and keeping a pressure at 22kg/cm<sup>2</sup>. Next, lowered the pressure to 10kg/cm<sup>2</sup> over 30 minutes, it was made to react for further 1 hour, and limiting viscosity [eta] obtained the prepolymer of 0.25 dl/g. Under 100 degrees C and reduced pressure, it dried for 12 hours and this was ground to the magnitude of 2mm or less. Solid state polymerization of this was carried out under 230 degrees C and 0.1mmHg for 10 hours, and the melting point obtained [ 317 degrees C and limiting viscosity [eta] / 1.01 dl/g and the rate of the closure of an end ] the polyamide of the white which is 90%.

[0040] The example of reference 2 above-mentioned polyamide was dried at 120 degrees C under reduced pressure for 24 hours, and dryblend was carried out to the glass fiber (PPG3540 made from PPG) of 6mm of average length. Using 1 shaft extruder (40mm of diameters of a screw, ratio-of-length-to-diameter=28, a cylinder temperature = 320-350 degrees C, rotational frequency =60rpm), melting kneading was carried out and this was pelletized.

[0041] Injection molding of the constituent which blended the polyamide (100 weight sections) obtained in the example 1 of example 1 reference and the glass fiber (30 weight sections) by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0042] In the example 1 of example 2 reference, the terephthalic acid was set to 3405.8 g (20. five mols), and the polymerization of the polyamide was carried out by the approach indicated for the example 1 of reference except having not used a benzoic acid. Next, injection molding of the constituent which blended the obtained polyamide (100 weight sections) and the glass fiber (30 weight sections) by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0043] In the example 1 of example 3 reference, 97.7g (0.8 mols) use of 3256.2 g (19. six mols) and the benzoic acid was carried out for the terephthalic acid, and the polymerization of the polyamide was carried out as a diamine component by the approach indicated for the example 1 of reference except having carried out 316.58g (2.0 mols) use of 2849.2 g (18. zero mol), the 2-methyl -1, and the 8-octane diamine for 1 and 9-nonane diamine. Next, injection molding of the constituent which blended the obtained polyamide (100 weight sections) and the glass fiber (30 weight sections) by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0044] In the example 1 of example 4 reference, the polymerization of the polyamide was carried out by the approach by which the terephthalic acid was indicated to 3389.2 g (20. four mols) use and except having not carried out Zia use but having carried out 316.58g (2.0 mols) use of 2849.2 g (18. zero mol), the 2-methyl -1, and the 8-octane diamine for 1 and 9-nonane diamine as a diamine component, and they indicated the benzoic acid for the example 1 of reference. Next, injection molding of the constituent which blended the obtained polyamide (100 weight sections) and the glass fiber (30 weight sections) by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the

various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0045] Injection molding of the constituent which blended the polyamide (100 weight sections), glass fiber (30 weight sections), and \*\*\*\*\* bead (3 weight sections) which were obtained in the example 5 example 4 by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0046] the example 1 of example of comparison 1 reference — setting — a 2325.9 g (14. zero mol) terephthalic acid and isophthalic acid 996. — the polymerization of the polyamide was carried out by the approach indicated for the example 1 of reference except having considered as 8g (6.0 mols), 1, 2324.2 g (20. zero mol) 6-hexanediamine, and the 24.43 g (0.20 mols) benzoic acid. Next, injection molding of the constituent which blended the obtained polyamide (100 weight sections) and the glass fiber (30 weight sections) by the approach indicated for the example 2 of reference was carried out with the cylinder temperature of 340 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the various physical-properties values of the obtained mold goods were measured. The obtained result is shown in the following table 3.

[0047]

[Table 3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ポリアミド組成	9-T	9-T	9M-T	9M-T	6-IT	6-IT
ポリアミド [A] [η] (dl/g) 末端封止率 (%)	1.01 90	1.05 0	1.10 85	1.12 0	1.10 85	1.02 45
充填剤 [B] 種類 (配合量 wt %)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%) ガラスビーズ (3%)	ガラス繊維 (30%)
成形性 溶融粘度安定性 成形可能温度幅	1.9 25	2.0 25	1.8 30	2.1 30	1.9 30	6.5 15
組成物物性 比 重	1.37	1.38	1.35	1.35	1.40	1.43
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	2300	2150	2260	2220	2130	2030
引張伸び (%)	4	3	5	5	4	3
耐衝撃強度 (kgcm/cm)	11	10	12	11	10	5
高温曲げ弾性率 (10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	2.5	2.5	2.4	2.5	2.6	1.4
平衡吸水率 (%) {23℃水中浸漬}	1.8	1.9	1.8	1.9	1.5	4.5
耐熱水性 (%)	100	97	100	96	100	85
耐アルコール性 (%)	95	89	93	86	95	40

[0048]

[Effect of the Invention] The polyamide constituent for molding materials of this invention is excellent in any engine performance, such as dynamics reinforcement, toughness, low absorptivity, chemical resistance, hot water resistance, lightweight nature, and a moldability, and can be suitably used as molding materials, such as industrial materials, an industrial ingredient, and household articles, while excelling in thermal resistance.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-228776

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	L Q S			
C 0 8 K 3/00	K K Q			
7/02	K L C			
C 0 8 L 27/18	L G E			
77/10	L Q W			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-20999	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ
(22)出願日	平成6年(1994)2月18日		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72)発明者	岡 秀明 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72)発明者	柏村 次史 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72)発明者	横田 伸一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 成形材料用ポリアミド組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 [A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなるポリアミド100重量部; および [B] 下記の群から選ばれる粉末状充填剤0.5～200重量部、または下記の群から選ばれる繊維状充填剤0.5～200重量部からなる成形材料用ポリアミド組成物。粉末状充填剤: シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン

繊維状充填剤: 全芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、珪素繊維

【効果】 耐熱性に優れると共に、力学強度、靱性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性などのいずれの性能にも優れており、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなり、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4～3.0dl/gであるポリアミド100重量部；および[B] 平均粒径が0.1 $\mu$ m～200 $\mu$ mの範囲にあり、かつ下記の群から選ばれる粉末状充填剤0.5～200重量部、または平均長が0.1～200mmの範囲にあり、かつ下記の群から選ばれる繊維状充填剤0.5～200重量部からなる成形材料用ポリアミド組成物。

粉末状充填剤：シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン

繊維状充填剤：全芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、硼素繊維

【請求項2】 ポリアミドの末端基の10%以上が封止されている、請求項1記載の成形材料用ポリアミド組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な成形材料用ポリアミド組成物に関する。詳しくは、優れた耐熱性を有すると共に、力学強度、靱性、耐衝撃性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性のいずれの性能にも優れたポリアミドからなる成形材料用ポリアミド組成物に関する。本発明の成形材料は、例えば、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

##### 【0002】

【従来の技術】従来からナイロン6、ナイロン66などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と熔融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良などの問題点も指摘されている。特に近年の表面実装技術（SMT）の発展に伴うリフローハンダ耐熱性を必要とする電気・電子分野、あるいは年々耐熱性への要求が高まる自動車のエンジンルーム部品などにおいては、従来のポリアミドでの使用が困難となってきており、より耐熱性、寸法安定性、機械特性、物理化学特性に優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【0003】このような世の中の要求に対し、テレフタル酸と1, 6-ヘキサレンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドが種々提案され、一部は実用化されている。しかしながら、テレフタル酸と1, 6-ヘキサレンジアミンからなるポリアミド（以下、PA6-Tと略称する）は、ポリマーの分解温度を超える370℃付近に融点があるため、熔融重合、熔融成形が困難であり、実用

に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、あるいはナイロン6などの脂肪族ポリアミドを30～40モル%共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち280～320℃程度にまで低融点化した組成で用いられているのが現状である。このように多量の第3成分（場合によっては第4成分）を共重合することは、確かにポリマーの低融点化には有効なものの、一方では結晶化速度、到達結晶化度の低下を伴い、その結果、高温下での剛性、耐薬品性、寸法安定性などの諸物性が低下するばかりでなく、成形サイクルの延長に伴う生産性の低下をも招く。また、吸水による寸法安定性などの諸物性の変動に関しても、芳香族基の導入により、従来の脂肪族ポリアミドに比べれば多少改善されているものの、実質的な問題解決のレベルまでには達していない。このような問題点は、樹脂に対してガラス粉、グラファイト粉、ガラス繊維、炭素繊維などの充填剤を配合することにより改善できることが、特公昭64-11073号公報、特開昭59-155426号公報などに記載されている。このような対応により、確かに上記問題点はある程度改善されるが、上記の問題点はいずれも樹脂の本質に基づくものであり、依然、満足できるものであるとはいえない。

【0004】特公昭64-11073号公報、特開昭62-36459号公報、特公平1-19809号公報、特開平3-281532号公報などには、半芳香族ポリアミドのジアミン成分として、1, 6-ヘキサレンジアミンの他に、より長鎖の直鎖脂肪族ジアミンが使用可能であることが言及されている。しかしながら、これらの先行文献には、炭素数7以上のジアミンを使用することにより、1, 6-ヘキサレンジアミンを使用した場合に比較して、特に優れた性能が発現するとの示唆もない。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】本発明の目的は、耐熱性に優れると共に、力学強度、靱性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性のいずれの性能にも優れた成形材料用ポリアミド組成物を提供することにある。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、テレフタル酸と1, 9-ノナンジアミンを主成分とするポリアミドに対し、特定量の粉末状充填剤あるいは特定量の繊維状充填剤を配合した組成物において初めて、耐熱性、力学強度、靱性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性のいずれの性能にも優れた成形材料用樹脂組成物を得ることができることを見出だして本発明を完成した。

【0008】本発明によれば、上記の目的は、[A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100

モル%が1, 9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなり、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4~3.0dl/gであるポリアミド100重量部;および[B]平均粒径が0.1 $\mu$ m~200 $\mu$ mの範囲にあり、かつ下記の群から選ばれる粉末状充填剤0.5~200重量部、または平均長が0.1~200mmの範囲にあり、かつ下記の群から選ばれる繊維状充填剤0.5~200重量部からなる成形材料用ポリアミド組成物を提供することにより達成される。粉末状充填剤: シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン

繊維状充填剤: 全芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、硼素繊維

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いられるポリアミド[A]のジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、耐薬品性、耐熱水性などの諸物性が低下するため好ましくない。

【0010】テレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸; 1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸; イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を熔融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0011】本発明に用いられるポリアミドのジアミン成分としては、1, 9-ノナンジアミン成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。ジアミン成分の組成がこの範囲であれば、得られるポリアミドの耐熱性、成形性、低吸水性、軽量性、耐衝撃性の各性能に優れるので好ましい。

【0012】1, 9-ノナンジアミン成分以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジ

アミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン; シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン; p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。なかでも2-メチル-1, 8-オクタンジアミンが好ましい。

【0013】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドは、好ましくはその分子鎖の末端基の10%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは70%以上が、モノカルボン酸やモノアミンなど、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物である末端封止剤により封止されていることが望ましい。末端封止を行うことによって、熔融安定性、耐熱水性などの性能がさらに優れた組成物を得ることができる。

【0014】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドを製造する際に用いることができる末端封止剤の使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.1~15モル%の範囲内で使用される。

【0015】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドは、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法あるいは界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする熔融重合法、固相重合法、熔融押出機重合法などの方法により重合可能である。以下に、ポリアミドの重合法の一例を示す。

【0016】本発明者らの研究によれば、触媒および必要に応じて末端封止剤を、最初にジアミンおよびジカルボン酸に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、いったん200~250℃の温度において濃硫酸中30℃における極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60dl/gのプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは熔融押出機を用いて重合を行うことにより、容易に本発明のポリアミドを得ることができる。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60dl/gの範囲内であると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さ

らに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミドが得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が200～280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終段階を熔融押出機により行う場合、重合温度が370℃以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミドが得られるので好ましい。

【0017】本発明に用いられるポリアミドの、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4～3.0dl/gであり、好ましくは0.6～2.0dl/g、より好ましくは0.8～1.8dl/gである。

【0018】上記ポリアミドを製造するに際して、前記の末端封止剤の他に、例えば、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはその塩またはそのエステル、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩やアンモニウム塩、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアシルエステル、フェニルエステルなどを添加することができる。

【0019】本発明の成形材料用ポリアミド組成物は、充填剤[B]として、ポリアミド100重量部に対し0.5～200重量部の粉末状充填剤、あるいは0.5～200重量部の繊維状充填剤を含有する。粉末状充填剤としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンが用いられる。これらのうちで特に好ましくは、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンが用いられる。グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンを使用すると、該組成物から得られる成形体の動摩擦係数、テーパ磨耗、限界PV値などの耐磨耗性が向上するので好ましい。かかる充填剤の平均粒径は通常0.1 $\mu\text{m}$ ～200 $\mu\text{m}$ の範囲、とくに1 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ の範囲にあると前述の耐磨耗性が著しく向上するので好ましい。かかる充填剤の配合割合は該ポリアミド100重量部に対して0.5～200重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは0.5～100重量部の範囲、とくに好ましくは0.5～50重量部の範囲である。

【0020】繊維状充填剤としては、有機系の繊維あるいは無機系のガラス繊維、カーボン繊維またはホウ素繊維が用いられる。これらの繊維状充填剤のうち、有機系の繊維状充填剤としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフ

フェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸からの縮合物から得られる繊維などの全芳香族ポリアミド繊維、あるいは、全芳香族液晶ポリエステル繊維などを使用する。このような有機系繊維を使用すると、該組成物から得られる成形体の機械特性、耐熱特性が向上するようになるので好ましい。また、上記した無機系の繊維を使用すると、該組成物から得られる成形体の機械特性、耐熱特性、化学的物物理的特性などが向上するので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の平均長は5～50mmの長い繊維、あるいは0.05～5mmの短い繊維を使用することができる。とくに、前記の平均長が1～10mmの範囲にあると、該組成物の良好な成形性を保持することができ、かつ該組成物から得られる成形体の耐熱性、機械的特性が向上するようになるので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の配合割合は、該ポリアミド100重量部に対して0.5～200重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは1～180重量部の範囲、とくに好ましくは5～150重量部の範囲である。これらの繊維状充填剤はクロス状などに二次加工されていても良い。

【0021】前記粉末状あるいは繊維状の充填剤の配合割合が該ポリアミド100重量部に対して200重量部より多くなると、該組成物の成形性および該組成物から得られる成形体の可とう性が著しく低下するようになる。

【0022】上記のような粉末状あるいは繊維状の充填剤は単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。これらの充填剤はシランカップラーやチタンカップラーなどで処理されていても良い。また、本発明の組成物には、上記の粉末状あるいは繊維状の充填剤の他に本発明の目的を損なわない範囲で、板状、クロス状などの各種形態を有する他の充填剤が含まれていても良い。

【0023】本発明の成形材料用ポリアミド組成物は、前記ポリアミド[A]および前記充填剤[B]を必須構成成分とするものであり、該両構成成分のみから成る組成物である場合もあるし、他の成分を含む場合もある。本発明の成形材料用ポリアミド組成物に必要に応じて添加される前記の構成成分以外の成分としては、従来から公知のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、難燃剤あるいは他種ポリマーなどが挙げられる。

【0024】本発明の成形材料用ポリアミド組成物を調製する方法としては、前記構成成分のポリアミドを熔融状態に維持しながら、充填剤を配合する方法などを例示することができる。

【0025】本発明の成形材料用ポリアミド組成物は通常の熔融成形、たとえば圧縮成形、射出成形、または押出成形などによって成形することができる。

【0026】以上のように、本発明の成形材料用ポリアミド組成物は、優れた耐熱性を有すると共に、力学強度、靱性、耐衝撃性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性のいずれの性能にも優れ、エンジニアリングプラスチックとして、産業資材、工業材料、家庭用品などに好適に使用することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の成形材料用ポリアミド組成物を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の末端封止率、極限粘度、熔融粘度安定性、成形可能温度

$$\text{封止率 (\%)} = [(A - B) \div A] \times 100 \quad \cdots \cdots (1)$$

〔式中、Aは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい）を表し、Bはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す〕

幅、比重、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃強度、高温曲げ弾性率、平衡吸水率、耐熱水性、耐アルコール性は以下の方法により測定した。

【0028】末端封止率： $^1\text{H-NMR}$ （500MHz，重水素化トリフルオロ酢酸中、50℃で測定）を用い、各末端基ごとの特性シグナルの積分値よりカルボキシル基末端、アミノ基末端および封止末端の数をそれぞれ測定し、下記の式（1）から末端封止率を求めた。測定に用いた代表的なシグナルの化学シフト値を以下に示す。

【0029】

【表1】

末端基の種類	特性シグナルの化学シフト値
	$\delta 8.3 \text{ ppm}$
	$\delta 8.6 \text{ ppm}$
	$\delta 3.3 \text{ ppm}$
	$\delta 3.1 \text{ ppm}$
	$\delta 7.6 \text{ ppm}$

【0030】極限粘度 $[\eta]$ ：濃硫酸中、30℃にて、0.05，0.1，0.2，0.4g/dlの濃度の試料の固有粘度（ $\eta_{inh}$ ）を測定し、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

〔式中、 $\eta_{inh}$ は固有粘度（dl/g）を表し、 $t_0$ は溶媒の流下時間（秒）を表し、 $t_1$ は試料溶液の流下時間（秒）を表し、 $c$ は溶液中の試料の濃度（g/dl）を表す。〕

【0031】熔融粘度安定性：ペレット状の組成物を減圧下120℃で真空乾燥し、330℃および350℃における組成物の熔融粘度（剪断速度1000s<sup>-1</sup>）をキャピログラフ〔（株）東洋精機製，L/D=10〕を用

いて測定した。350℃での熔融粘度（poise）の値を330℃での熔融粘度（poise）の値で割った値を熔融粘度安定性の指標とした。

【0032】成形可能温度幅：熔融滞留時間を5分間、金型温度を150℃として、温度条件を変えて射出成形を行い、成形可能な下限温度と、分解による気泡が発生し始める、成形可能な上限温度を測定した。

【0033】比重：密度勾配管を用いて測定した。

【0034】引張強度、引張伸び、耐衝撃強度：ポリアミドの融点より約20℃高い温度で射出成形した絶乾状態の試料片を、以下の方法で測定した。

【0035】

【表2】

試験項目	試験方法	試験片寸法
引張強度 引張伸び 耐衝撃強度	JIS K-7113 同上 ASTM D256	JIS1号ダンベル型(3mm厚み) 同上 63.5×13×3mm

【0036】高温弾性率：ASTMD790に従い、127×14×6.4mmの射出成形試験片を用い、曲げ弾性率を200℃で測定し、その値を高温曲げ弾性率とした。

【0037】平衡吸水率：融点より20℃高い温度で熱プレスし、150℃で5分間の冷却を行った、厚さ約200μmのフィルム(5cm×5cm)を、減圧下にて120℃で5日間乾燥し、秤量した後、23℃の水中に10日間浸漬し、秤量して、増量分の浸漬前の重量に対する割合(%)として求めた。

【0038】耐熱水性：JIS1号ダンベル型射出成形片を、耐圧オートクレーブ中で、120℃/2気圧/120hの条件でスチーム処理し、その試料を120℃で120時間真空乾燥した。処理後のサンプルの引張強度の処理前の値に対する保持率(%)を求めた。

#### 【0039】参考例1

テレフタル酸を3239.6g(19.5モル)、1,9-ノナンジアミン3165.8g(20.0モル)、安息香酸122.1g(1.0モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水6リットルを内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10kg/cm<sup>2</sup>まで下げ、更に1時間反応させて、極限粘度[η]が0.25dl/gのプレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.1mmHg下にて、10時間固相重合し、融点が317℃、極限粘度[η]が1.01dl/g、末端の封止率が90%である白色のポリアミドを得た。

#### 【0040】参考例2

上記ポリアミドを減圧下120℃で24時間乾燥し、平均長6mmのガラス繊維(PPG製PPG3540)とドライブレンドした。これを、1軸押出機(スクリュウ径40mm、L/D=28、シリンダー温度=320~350℃、回転数=60rpm)を用いて熔融混練し、ペレット化した。

#### 【0041】実施例1

参考例1で得たポリアミド(100重量部)とガラス繊維

(30重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

#### 【0042】実施例2

参考例1において、テレフタル酸を3405.8g(20.5モル)とし、安息香酸を使用しなかったこと以外は参考例1に記載した方法でポリアミドを重合した。次に、得られたポリアミド(100重量部)とガラス繊維(30重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

#### 【0043】実施例3

参考例1において、テレフタル酸を3256.2g(19.6モル)、安息香酸を97.7g(0.8モル)使用し、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンを2849.2g(18.0モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミンを316.58g(2.0モル)使用した以外は参考例1に記載した方法でポリアミドを重合した。次に、得られたポリアミド(100重量部)とガラス繊維(30重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

#### 【0044】実施例4

参考例1において、テレフタル酸を3389.2g(20.4モル)、安息香酸を使用、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンを2849.2g(18.0モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミンを316.58g(2.0モル)使用した以外は参考例1に記載した方法でポリアミドを重合した。次に、得られたポリアミド(100重量部)とガラス繊維(30重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

#### 【0045】実施例5

実施例4で得たポリアミド(100重量部)とガラス繊維(30重量部)およびがらすビーズ(3重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

【0046】比較例1

参考例1において、テレフタル酸2325.9g(14.0モル)、イソフタル酸996.8g(6.0モル)、1,6-ヘキサジアミン2324.2g(20.0モル)、安息香酸24.43g(0.20モル)とした以外は、参考例1に記載した方法でポリアミドを重合した。次に、得られたポリアミド(100重量部)

とガラス繊維(30重量部)を参考例2に記載した方法で配合した組成物を、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表3に示す。

【0047】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ポリアミド組成	9-T	9-T	9M-T	9M-T	6-IT	6-IT
ポリアミド[A] [η] 末端封止率 (dl/g) (%)	1.01 90	1.05 0	1.10 85	1.12 0	1.10 85	1.02 45
充填剤[B] 種類(配合量wt%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%)	ガラス繊維 (30%) ガラスビーズ (3%)	ガラス繊維 (30%)
成形性 溶融粘度安定性 成形可能温度幅	1.9 25	2.0 25	1.8 30	2.1 30	1.9 30	6.5 15
組成物物性 比 重	1.37	1.38	1.35	1.35	1.40	1.43
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	2300	2150	2260	2220	2130	2030
引張伸び (%)	4	3	5	5	4	3
耐衝撃強度 (kgcm/cm)	11	10	12	11	10	5
高温曲げ弾性率 (10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	2.5	2.5	2.4	2.5	2.6	1.4
平衡吸水率 (%) (23℃水中浸漬)	1.8	1.9	1.8	1.9	1.5	4.5
耐熱水性 (%)	100	97	100	96	100	85
耐アルコール性 (%)	95	89	93	86	95	40

【0048】

【発明の効果】本発明の成形材料用ポリアミド組成物は、耐熱性に優れると共に、力学強度、靱性、低吸水性、耐薬品性、耐熱水性、軽量性、成形性などのいずれ

の性能にも優れており、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 林原 広  
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
クラレ内